

**SHEET FOR PRINTING AND PRINTED SHEET**

**Patent number:** JP2000098902  
**Publication date:** 2000-04-07  
**Inventor:** KUME KATSUYA; OKAZAKI  
**Applicant:** NITTO DENKO CORP  
**Classification:**  
- **International:** G09F3/02; B32B25/20; C08J5/18  
- **European:**  
**Application number:** JP19980288864 19980925  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2000098902**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form various kinds of printing sheets in various forms as required by forming a mixture prepared by using at least an inorg. powder, MQ resin and silicone rubber into a sheet and by adding ink information by a proper method.

**SOLUTION:** A mixture using at least an inorg. powder, MQ resin and silicone rubber is formed into a sheet to obtain a printing sheet 1 having a shape holding layer. The outermost layer is an ink information layer 2 and the lower most layer is the objective body 4. If necessary, an adhesive layer 3 is formed. In the printing sheet 1, it is only required that the shape holding layer is present in a sheet form, and therefore, the sheet 1 can be formed into various shape. As for the inorg. powder generally used, white powder such as silica, titania, alumina, zinc oxide, zirconia, calcium oxide, mica, potassium titanate and aluminum can be used. The obtd. calcined sheet is excellent in chemical resistance, heat resistance, weather resistance, shielding property, reflectivity or the like.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-98902

(P2000-98902A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

G 0 9 F 3/02

G 0 9 F 3/02

T 4 F 0 7 1

B 3 2 B 25/20

B 3 2 B 25/20

4 F 1 0 0

C 0 8 J 5/18

C 0 8 J 5/18

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-288864

(22) 出願日 平成10年9月25日(1998.9.25)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 久米 克也

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(72) 発明者 岡崎 功到

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74) 代理人 100088007

弁理士 藤本 勉

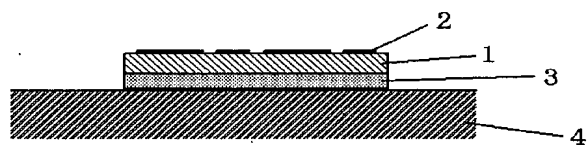
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用シート及び印刷シート

(57) 【要約】

【課題】 臨機に情報を付与して加熱処理下に被着体に固着できる、曲面固着性や多品種少量生産体制に必要な多種多様な印刷シートの現場等での臨機形成性、被着体への簡便な固着性等の利点を満足させつつ、ブラウン管の製造からそのサルベージまで有効利用できる管理ラベルなどの、耐薬品性や耐熱性、耐候性や隠蔽力ないし反射率等に優れる焼成シートを形成できる印刷用シートの開発。

【解決手段】 少なくとも無機粉末とMQレジンとシリコーンゴムを用いた混合物をシート形態に保形してなる印刷用シート(1)、及びその印刷用シートに熱転写方式によるインク情報(2)を付与した印刷シート。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも無機粉末とMQレジンとシリコーンゴムを用いた混合物をシート形態に保形してなることを特徴とする印刷用シート。

【請求項2】 請求項1において、無機粉末が針状結晶物である印刷用シート。

【請求項3】 請求項1又は2において、セルロース系ポリマーを併用した印刷用シート。

【請求項4】 請求項1～3において、シートの片面に粘着層を有する印刷用シート。

【請求項5】 請求項1～4に記載の印刷用シートに、熱転写方式によるインク情報を付与したことを特徴とする印刷シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、隠蔽力ないし反射率に優れて管理ラベル等の形成に好適な印刷用シート、及びそれを用いた耐熱性に優れた熱転写式の印刷シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ブラウン管の製造工程における管理ラベルなどとして用いられる印刷シートとしては、ガラス系グリーンシートにガラス粉末含有のインク情報を付与して焼成により焼き付けるようにしたもの、ポリオルガノシロキサンにて無機粉末を保形したシートにインク情報を付与したものが知られていた(特開平7-334088公報、特願平8-228667号、特許第2654735号、WO93/07844)。

【0003】しかしながら、ブラウン管等の被着体より再利用可能なリワーク部品を回収するリサイクル工程まで当該管理ラベルを活用できないことが判明した。ちなみに前記のブラウン管では、熱硝酸に浸漬してパネルとファンネルを分離するサルベージ工程を介してリワーク部品が回収されるが、その場合にブラウン管に付与した管理ラベルのインク情報が消失し、その管理ラベルを利用してリワーク部品を管理することができない。

【0004】

【発明の技術的課題】本発明は、臨機に情報を付与して加熱処理下に被着体に固着できる、曲面固着性や多品種少量生産体制に必要な多種多様な印刷シートの現場等での臨機形成性、被着体への簡便な固着性等の利点を満足させつつ、例えばブラウン管の製造からそのサルベージまで有効利用できる管理ラベルなどの、耐薬品性や耐熱性、耐候性や隠蔽力ないし反射率等に優れた焼成シートを形成できる印刷用シートの開発を課題とする。

【0005】

【課題の解決手段】本発明は、少なくとも無機粉末とMQレジンとシリコーンゴムを用いた混合物をシート形態に保形してなることを特徴とする印刷用シート、及びその印刷用シートに熱転写方式によるインク情報を付与し

たことを特徴とする印刷シートを提供するものである。

【0006】

【発明の効果】本発明による印刷用シートは、柔軟で熱転写方式等の適宜な方式でインク情報を付与して多種多様な印刷シートを臨機に形成でき、それを曲面被着体等にも良好に密着させて加熱処理下に付与情報を良好に温存した焼成シートとして簡便に固着することができる。また形成された焼成シートは、耐薬品性や耐熱性、耐候性や隠蔽力ないし反射率等に優れ、例えばブラウン管の製造からそのサルベージまで有効利用できる管理ラベルなどとして利用することができる。

【0007】

【発明の実施形態】本発明の印刷用シートは、少なくとも無機粉末とMQレジンとシリコーンゴムを用いた混合物をシート形態に保形してなる保形層を有するものであり、印刷シートはかかる保形層に熱転写方式によるインク情報を付与したものである。その印刷シートの例を図1に示した。1が印刷用シート、2がインク情報である。なお3は必要に応じて設けられる粘着層であり、4は被着体である。

【0008】印刷用シートは、前記の保形層がシート形態で存在すればよく、従って適宜な形態に形成することができる。その例としては、保形層そのものからなる形態(図1)、図2に例示の如く保形層11を補強基材12で補強した形態、粘着層を有する形態などがあげられる。

【0009】前記の補強形態は、図2の如く補強基材上に保形層を設ける方式、補強基材に保形層形成材を含浸させる方式、保形層内に補強基材を介在させる方式などの適宜な方式で形成したものであってよい。補強基材としては、樹脂の塗布層やフィルム、繊維や布、不織布、金属箔やネットなどの適宜なものをいう。

【0010】補強基材は、例えばポリエステルやポリイミド、フッ素樹脂やポリアミドなどからなるポリマーの如く加熱処理時に消失するもので形成されていてもよいし、ガラスないしセラミックや金属の如く加熱処理により消失しないもので形成されていてもよい。

【0011】保形層の形成に用いる無機粉末は、耐熱性の向上(通常約500℃以下、好ましくは約800℃以下)と印刷シートの地色を形成するためのものである。従って金属粉やセラミック粉などの適宜なものをいうことができる。無機粉末は1種又は2種以上を用いることができ、粒径は50μm以下、就中0.05～20μmが一般的であるがこれに限定されない。なお無機粉末をマイカの如き薄片母体に付着させてフレーク状の粉末として配合することは、隠蔽力ないし反射率の向上に有効である。

【0012】一般に用いられる無機粉末の例としては、シリカやチタニア、アルミナや亜鉛華、ジルコニアや酸化カルシウム、マイカやチタン酸カリウム、ホウ酸アル

ミニウムなどの白色物があげられる。また印刷シートを加熱処理する際の温度以下で酸化されてかかる酸化型の白色セラミックとなる炭酸塩や硝酸塩や硫酸塩の如き金属化合物などもあげられる。就中、チタン酸カリウムやホウ酸アルミニウムの如く針状結晶物であるものが白色度や焼結強度等の点より好ましく用いる。

【0013】また酸化マンガン・アルミナ、酸化クロム・酸化錫、酸化鉄、硫化カドミウム・硫化セレン等の赤色物、酸化コバルト、ジルコニア・酸化バナジウム、酸化クロム・五酸化二バナジウム等の青色物、酸化クロム・酸化コバルト・酸化鉄・酸化マンガンやクロム酸塩、過マンガン酸塩等の黒色物なども無機粉末の例としてあげられる。

【0014】さらにジルコニウム・珪素・アラセオジ、バナジウム・錫、クロム・チタン・アンチモン等の黄色物、酸化クロム、コバルト・クロム、アルミナ・クロム等の緑色物、アルミニウム・マンガン、鉄・珪素・ジルコニウム等の桃色物なども無機粉末の例としてあげられる。

【0015】MQレジンとしては、シリコン系粘着剤のタッキファイアなどとして公知の、一般式： $R_3SiO-$ にて表される一官能性のM単位と、 $Si(O-)_4$ にて表される四官能性のQ単位との重合体からなる適宜なものを用いる。なお前記一般式における、Rは例えば、メチル基やエチル基やプロピル基の如き脂肪族炭化水素基やフェニル基の如き芳香族炭化水素基、ビニル基の如きオレフィン基等の有機基、又はビドロキシシル基の如き加水分解可能な基などの適宜な構造単位を有するものであってよい。好ましく用いるMQレジンは、保形性に優れたものである。

【0016】シリコンゴムについても特に限定はなく、適宜なものを用いる。フェノール変性物やメラミン変性物、エポキシ変性物やポリエステル変性物、アクリル変性物やウレタン変性物等の各種変性シリコンゴムなども用いる。好ましく用いるシリコンゴムは、保形力や柔軟性に優れたものである。

【0017】印刷用シートの形成は例えば、無機粉末とMQレジンとシリコンゴムのそれぞれ1種又は2種以上を必要に応じて有機溶剤等を用いてボールミル等で混合し、その混合液を適宜な方式で必要に応じて補強基材やセパレータの如き支持材の上に展開して乾燥させる方法などにより行うことができる。

【0018】前記において、無機粉末に対するMQレジンとシリコンゴムの使用割合は、印刷用シートの取扱性や印刷シートの強度、隠蔽力などに応じて適宜に決定する。一般には、それらの合計量に基づいて無機粉末100重量部あたり20~800重量部、就中30~500重量部、特に100~300重量部とされる。

【0019】またMQレジンとシリコンゴムとの使用割合は、焼結強度や耐薬品性などに応じて適宜に決定し

てよいが、一般にはMQレジン100重量部あたり1~1000重量部、就中3~500重量部、特に5~200重量部のシリコンゴムが用いられる。MQレジンが配合不足では焼結強度に乏しくなり、シリコンゴムが配合不足では耐熱硝酸性等の耐薬品性に乏しくなる。

【0020】なお上記した必要に応じての有機溶剤としては適宜なものを用いることができ、一般にはトルエンやキシレン、ブチルカルビトールや酢酸エチル、ブチルセロソルブアセテートやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが用いられる。混合液は、限定するものではないが展開性等の点より固形分濃度が5~85重量%となるように調製することが好ましい。その調製に際しては、必要に応じて分散剤や可塑剤や助燃剤などの適宜な添加剤を配合することができる。

【0021】展開方式は、ドクターブレード法やグラビアロールコータ法等の層厚制御性に優れる方式が好ましい。消泡剤を併用するなどして展開層中に気泡が残らないよう十分に脱泡処理することが好ましい。形成する印刷用シートないし保形層の厚さは、適宜に決定されるが一般には5 $\mu$ m~5mm、就中10 $\mu$ m~1mm、特に20~200 $\mu$ mとされる。

【0022】本発明による印刷用シートは、加熱による分解ガスのスムーズな揮散などを目的にポーラスな形態とすることもできる。ちなみに仮着用の粘着層を設けた場合などにはその加熱による分解ガスで印刷シートが膨らむときがあり、ポーラスな印刷用シートとすることでそれを予防することができる。

【0023】ポーラスな印刷用シートの形成は例えば、図3に例示の如く印刷用シート1にパンチング方式等で微細な孔13を多数形成する方法、補強基材に織布や不織布、あるいは微細な孔を多数形成した金属箔やネット等を用いる方法などの適宜な方法にて行うことができる。

【0024】上記した保形層には、インク定着性の向上などを目的に例えば炭化水素系ポリマーやビニル系ないしスチレン系ポリマー、アセタール系ポリマーやブチラール系ポリマー、アクリル系ポリマーやポリエステル系ポリマー、ウレタン系ポリマーやセルロース系ポリマー、繊維素系ポリマーや各種のロウないしワックス等の有機化合物などを必要に応じて配合することができる。

【0025】熱転写方式によるインクの定着性や印刷用シートの強度向上などの点よりは、エチルセルロースの如きセルロース系ポリマーの配合が特に好ましい。有機化合物の使用量は、MQレジンとシリコンゴムの合計100重量部あたり5~200重量部、就中10~100重量部が一般的であるが、これに限定されない。

【0026】本発明による印刷用シートは、そのまま又はそれに情報を付与した印刷シートとして被着体に仮着して加熱し、加熱処理下にかかる印刷用シートないし印刷シートの加熱処理体を被着体に固着する用途に好まし

く用いうる。その加熱処理に際しては、印刷用シートに被固着物を付設し、これを加熱して当該加熱処理体を介し被固着物を被着体に固着する方法も採ることができる。

【0027】本発明による印刷用シート又は印刷シートは、それ自体の粘着力にて被着体に仮着しうる場合もあるが、その仮着力の向上等を目的に必要に応じて粘着層を設けることもできる。粘着層は、印刷用シート等を被着体に仮着して加熱処理に供するまでの適宜な段階で設けることができる。従って、印刷用シートに情報を付与して印刷シートとする前に予め設けることもできし、印刷シートとしたのちに設けることもできる。

【0028】粘着層の形成には、例えばゴム系やアクリル系、シリコン系やビニルアルキルエーテル系の粘着剤などの適宜な粘着性物質を用いうる。粘着層の付設は、ドクターブレード法やグラビアロールコート法等の適宜な塗工方法で粘着性物質を印刷用シートないし印刷シートに塗工する方式や、前記に準じてセパレータ上に設けた粘着層を印刷用シートないし印刷シートに移着する方式などの、粘着テープ等の形成方法に準じた適宜な方式で行うことができる。

【0029】また粘着層は、加熱処理時の分解ガスのスムーズな揮散などを目的に点在状態に設けることもできる。その場合には、印刷用シートを上記したポーラス形態とすることがより好ましい。図4に粘着層31を点在状態に設けた印刷用シート1を例示した。また点状等の粘着層は、例えばロータリースクリーン法などの塗工方法で形成することができる。

【0030】設ける粘着層の厚さは、使用目的等に応じて決定しうるが一般には1~500 $\mu$ m、就中5~200 $\mu$ mとされる。なお設けた粘着層に対しては、それを被着体に仮着するまでの間、セパレータ等で被覆して汚染等を防止することが好ましい。印刷用シートないし印刷シートの被着体への仮着にはロボットなどによる自動接着方法なども採ることができる。

【0031】印刷シートの形成は、印刷用シートにインク情報や孔又は凹凸からなる彫刻情報を付与する方式や印刷用シートを適宜な形態に打抜く方式などの適宜な方式で行うことができる。前記の情報要素を複合させたものや、その他の種々の方式で形成した情報の複合情報を有するものなどからなる印刷シートも形成することができる。

【0032】前記のインク情報は、手書き方式やパターンマスクを介しての塗布方式、転写紙に設けたパターン転写方式やプリンタによる形成方式などの適宜な印刷方式にて付与することができる。就中、プリンタ、特に熱転写プリンタによる印刷方式が任意なインク情報を臨機に、かつ精度よく、しかも効率的に付与できる点などより好ましい。

【0033】インクとしては、顔料等の着色剤、就中、

無機系等の耐熱性の着色剤を用いた適宜なものを用いることができ、加熱処理による定着力の向上などを目的にガラスフリットなどを含有していてもよい。熱転写プリンタ等に適用するための印字リボンの如きインクシートは例えば、かかるインクにワックスやポリマー等のバインダを添加してフィルムや布等からなる支持基材に保持させることにより得ることができる。従って熱転写方式等にて公知のインクやそのインクシートを用いることができる。

【0034】付与するインク情報は、任意であり、例えば印字情報や絵柄パターン、バーコードパターンなどの適宜なインク情報を付与してよい。なお管理ラベル等の識別ラベルを形成する場合などには、加熱処理後における印刷用シートとインク情報とに良好なコントラスト、ないし色調の相違が形成されるようにすることが好ましい。

【0035】印刷用シートにインク情報ないし形態を付与する段階は、印刷用シートを被着体に仮着する前後のいずれであってもよい。プリンタによりインク情報を形成する場合には、予めインク情報を付与した印刷シートとして、それを被着体に仮着する方式が通例である。

【0036】被着体に仮着した印刷用シートないし印刷シートの加熱処理は、被着体の耐熱性などに応じて適宜な加熱条件で行うことができる。一般には、800℃以下、就中200~650℃、特に250~550℃の加熱温度とされる。加熱処理により、粘着層等の有機成分は消失しつつ、印刷用シートを形成するMQレジンとシリコンゴムがインク情報と融和しつつ硬化し、焼成シート化して被着体と固着する。

【0037】本発明による印刷用シートないし印刷シートは、例えば陶磁器やガラス製品、セラミック製品や金属製品、珪瑯製品等の種々の物品への絵付け、着色ないし色別情報やバーコード等からなる識別マークの付与などの種々の目的に好ましく用いうる。

【0038】就中、熱硝酸への浸漬にも耐えてそのインク情報を良好に保持する等の優れた耐薬品性を有することなどより、例えばブラウン管の製造から、それをリサイクルしてリワーク部品を回収するまでの管理ラベルの形成などに好ましく用いうる。なお被着体は、平板形態や容器等の曲面形態などの任意な形態を有するものであってよい。

【0039】

【実施例】実施例1

MQレジン130部（重量部、以下同じ）及びシリコンゴム30部（いずれも信越化学工業社製）、チタン酸カリウム80部、エチルセルロース60部をトルエンにて均質に混合し、その分散液を厚さ75 $\mu$ mのPETフィルム上にドクターブレード法にて塗工し乾燥させて厚さ65 $\mu$ mの保形層を形成し、印刷用シートを得た。

【0040】一方、重量平均分子量が約100万のポリ

ブチルアクリレート100部を含むトルエン溶液をシリコン系剥離剤で処理した厚さ70 $\mu$ mのグラシン紙からなるセパレータ上にドクターブレード法にて塗工し乾燥させて厚さ20 $\mu$ mの粘着層を形成し、それを前記の保形層面に接着してPETフィルムを剥離し、粘着層付きの印刷用シートとした。

【0041】について前記印刷用シートの保形層に、金属酸化物系黒色顔料とビスマスガラスを含有するワックス系インクを保持した市販のインクリボンと熱転写プリンタを用いてバーコードからなるインク情報を付与し、印刷シートを得た。

#### 【0042】実施例2

チタン酸カリウムに代えて、ホウ酸アルミニウムを用いたほかは実施例1に準じて、印刷用シートと印刷シートを得た。

#### 【0043】比較例1

シリコンゴムをMQレジンで置換したほかは実施例1に準じて、印刷用シートと印刷シートを得た。

#### 【0044】比較例2

MQレジンをシリコンゴムで置換したほかは実施例1に準じて、印刷用シートと印刷シートを得た。

#### 【0045】評価試験

実施例、比較例で得た印刷シートよりセパレータを剥が

してその粘着層を介しガラス板に仮着し、470℃で30分間加熱処理（空气中）し、白色地の上に黒色のバーコードからなるインク情報を鮮明な状態で有する焼成シートが固着したガラス板を得、下記の試験に共した。なお前記の加熱処理により、印刷用シートのエチルセルローズや粘着層等における有機成分は焼失した。また焼成シートは、MQレジン又は／及びシリコンゴムが硬化物として残存したものであった。

#### 【0046】焼結強度

焼成シートの表面を綿布で擦りインク情報の定着力、及びガラス板との固着力を調べ、次の基準で評価した。

良好：焼成シートの脱落なく、インク情報が試験前と同じ判読性を維持した場合。

不良：焼成シートが欠落し、インク情報が判読不能となった場合。

#### 【0047】反射率

焼成シートの白色地における反射率を波長400～800nmの光について調べた。

#### 【0048】耐薬品性

焼成シートをガラス板と共に80℃、15%硝酸液に2分間浸漬したのち取りだして、前記の焼結強度試験と同じ方法により評価した。

【0049】前記の結果を次表に示した。

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
焼結強度	良好	良好	良好	不良
反射率 (%)	80	50	80	80
耐薬品性	良好	良好	不良*1	不良*2

\*1：焼成シート表面の欠落でインク情報が消失

\*2：インク情報のニジミ

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】印刷シート例の断面図

【図2】印刷用シート例の断面図

【図3】他の印刷用シート例の平面図

【図4】さらに他の印刷用シート例の断面図

【符号の説明】

1：印刷用シート

11：保形層

12：補強基材

13：微細な孔

2：インク情報層

3：粘着層

31：点状に分布した粘着層

4：被着体

【図1】



【図2】



【図3】



(6) 開2000-98902 (P2000-989\$

【図4】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA09 AA66 AA67 AB20 AB26  
AB27 AD07 AE20 AH19 BA02  
BC01  
4F100 AA00A AA33A AJ04A AK42B  
AK52A AL05A AL09A AR00B  
BA02 DE01A DE03A GB90  
JJ03 JL13B JN06